

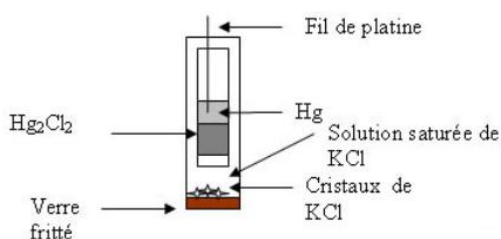
PSI 15 - 16*
TD CHIMIE N°1
Révisions d'oxydo-réduction

EXERCICE 1 : Potentiels d'électrode

Pour chaque exemple vous aurez besoin de données thermodynamiques tabulées ; précisez lesquelles. Les valeurs numériques seront données au cours du TD.

Déterminer la valeur du potentiel pris par une électrode :

- de platine plongée dans une solution contenant des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et des ions Cr^{3+} en même concentration ;
- de cuivre plongée dans une solution d'ions cuivriques Cu^{2+} de concentration 0.001 mol.L^{-1} ;
- d'argent dans une solution contenant des ions argent de concentration 0.001 mol.L^{-1} et des ions Cl^- de concentration 0.01 mol.L^{-1} ;
- au calomel saturé :



Pourquoi peut-on dire que le schéma ci-dessus correspond en fait à une $\frac{1}{2}$ pile et un pont salin ?

- de platine plongée dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+} de concentrations respectives 0.001 mol.L^{-1} et 0.01 mol.L^{-1} et d'ions CN^- de concentration 0.1 mol.L^{-1} . Les ions du fer donnent des complexes hexacoordonnés avec les ions cyanures.

EXERCICE 2 : Diagramme E/pH du brome (Mines-Ponts 2012 PSI extrait)

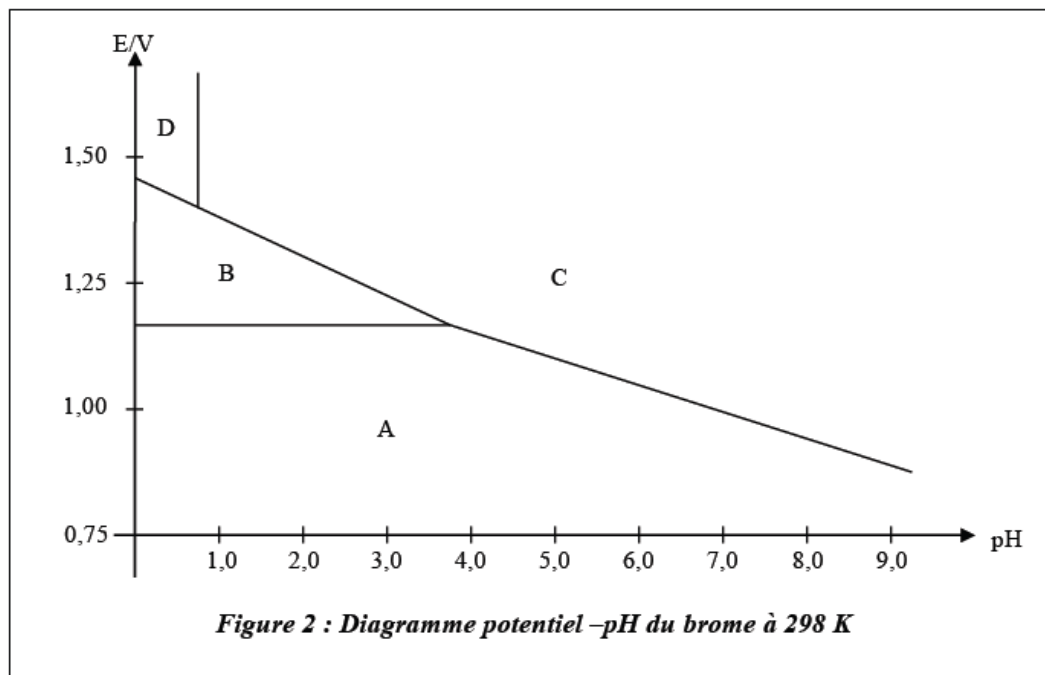
Préliminaire : $Z_{\text{Br}} = 35$

L'atome de brome et la molécule de dibrome :

- 1- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de brome. Souligner les électrons de valence.
- 2- En déduire la position du brome dans la classification périodique. A quelle famille chimique appartient-il ? Citer un autre élément appartenant à la même famille.
- 3- Citer deux propriétés communes aux éléments appartenant à cette famille chimique.
- 4- Proposer une formule de Lewis pour la molécule de dibrome.

Etude du diagramme :

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément brome (**figure 2**) a été élaboré en considérant les espèces $Br_{2(aq)}$, $Br^-_{(aq)}$, $BrO_{3}^-_{(aq)}$ et $HBrO_{3(aq)}$. Aux frontières, toutes les espèces ont même concentration de travail $c_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



- 8- Déterminer le degré d'oxydation du brome dans les espèces considérées.
 - 9- Attribuer les différents domaines du diagramme potentiel-pH en justifiant votre raisonnement.
 - 10- Calculer la valeur du potentiel à la frontière entre les domaines A et B.
 - 11- Déterminer le pKa du couple $HBrO_{3(aq)}/BrO_{3}^-_{(aq)}$. Justifier.
 - 12- Déterminer par le calcul la valeur de la pente de la frontière entre les domaines A et C puis vérifier la cohérence avec le diagramme.
 - 13- D'après le diagramme potentiel-pH, l'espèce B n'a pas de domaine de prédominance en milieu basique. Donner une explication à ce phénomène.
- Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium ($NaBrO_3$) et du bromure de sodium ($NaBr$). L'équation de la réaction est la suivante :*
- $$BrO_{3}^-_{(aq)} + 5 Br^-_{(aq)} + 6 H_3O^+ = 3 Br_{2(aq)} + 9 H_2O(l) \quad (I)$$
- 14- Comment s'appelle ce type de réaction d'oxydo-réduction ?
 - 15- Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux deux couples redox intervenant dans la réaction (I).
 - 16- Montrer sans calcul que la réaction I est quantitative dans un domaine de pH dont on précisera les bornes.

EXERCICE 3 : Méthode de WINKLER (Centrale 2006 PSI)

Partie IV - Le dioxygène dissous dans l'eau de mer

IV.A - Diagramme potentiel-*pH* du manganèse

IV.A.1) Quel est le degré d'oxydation du manganèse dans l'ion permanganate MnO_4^- ? Donner la configuration électronique du manganèse. Justifier alors que le degré d'oxydation précédent est l'un des plus stables du manganèse.

Le diagramme potentiel-*pH* simplifié du manganèse est donné sur le document réponse à rendre avec la copie. Il est tracé pour les espèces suivantes : Mn_{aq}^{2+} ,

IV.B - Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

Mode opératoire :

a) Remplir à ras bord un flacon de 250 mL avec l'échantillon d'eau de mer ; y ajouter quelques pastilles de soude et 2 g de chlorure de manganèse (II) puis boucher le flacon.
b) Agiter pendant quelques minutes et attendre trente minutes. Un précipité marron apparaît.

c) Ajouter 10 mL d'acide sulfurique concentré puis 3 g d'iodure de potassium. La solution devient limpide et orange.

d) Prélever un volume $V_0 = 50,0$ mL de la solution du flacon et doser avec une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration $c_1 = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

IV.B.1) Pourquoi faut-il remplir le flacon à ras bord et le boucher ?

IV.B.2) Écrire l'équation de la réaction des ions hydroxyde OH^- sur les ions manganèse (II) Mn_{aq}^{2+} .

IV.B.3) Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se déroule dans le flacon. Quel est le précipité marron formé ? Pourquoi faut-il attendre 30 minutes avant d'effectuer le dosage ?

IV.B.4) Écrire les équations des réactions qui se déroulent lors de l'ajout d'acide sulfurique puis lors de l'ajout des ions iodure.

IV.B.5) Pourquoi n'est-il pas nécessaire d'introduire une quantité précise de chlorure de manganèse (II) dans le flacon puis d'iodure de potassium ?

Quelle est la seule précaution à prendre ?

IV.B.6) Pourquoi n'est-il plus nécessaire d'isoler la solution après l'étape c) ?

IV.B.7) Le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est $V_{1 \text{ éq}} = 5,1$ mL. En déduire la concentration molaire volumique du dioxygène dans l'échantillon d'eau de mer. Une eau d'excellente qualité présente une concentration massique volumique en O_2 supérieure à $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Est-ce le cas ici ?

On donne :

- $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$
- $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}$
- $M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$.

